

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4776208号
(P4776208)

(45) 発行日 平成23年9月21日(2011.9.21)

(24) 登録日 平成23年7月8日(2011.7.8)

(51) Int. Cl.	F I	
CO8L 23/26 (2006.01)	CO8L 23/26	
CO8K 3/22 (2006.01)	CO8K 3/22	
CO8L 23/08 (2006.01)	CO8L 23/08	
CO8L 23/14 (2006.01)	CO8L 23/14	
HO1B 3/00 (2006.01)	HO1B 3/00	A
請求項の数 2 (全 9 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2004-314810 (P2004-314810)	(73) 特許権者	000005290
(22) 出願日	平成16年10月28日(2004.10.28)		古河電気工業株式会社
(65) 公開番号	特開2006-124510 (P2006-124510A)		東京都千代田区丸の内二丁目2番3号
(43) 公開日	平成18年5月18日(2006.5.18)	(74) 代理人	100076439
審査請求日	平成19年9月3日(2007.9.3)		弁理士 飯田 敏三
前置審査		(74) 代理人	100156797
			弁理士 梅山 謙介
		(72) 発明者	橋本 大
			東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式会社内
		(72) 発明者	渡辺 倫正
			東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物及びそれを被覆した絶縁電線

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 第1段階のプロピレンの単独重合またはプロピレンと少量のエチレンとのランダム共重合段階と、次のエチレンと1種類以上の炭素数3以上の - オレフィンとの共重合段階を含む重合工程からなる多段階重合法によって得られた軟質ポリプロピレン及び/または (b) 酢酸ビニル含有量が30質量%以上のエチレン・酢酸ビニル共重合体20~60質量%、(c) 変性ポリエチレン0~20質量%、(d) 変性ポリプロピレン40~80質量%を含む樹脂混合物100質量部に対して、(e) 無機水和物60~180質量部配合したことを特徴とする樹脂組成物の製造方法であって、

前記軟質ポリプロピレン成分(a)、前記エチレン・酢酸ビニル共重合体成分(b)及び前記変性ポリエチレン成分(c)の少なくとも一部に、前記無機水和物成分(e)を溶解混練し、樹脂組成物(f)を作成し、ついで、この樹脂組成物(f)と前記軟質ポリプロピレン成分(a)、前記エチレン・酢酸ビニル共重合体成分(b)、前記変性ポリエチレン成分(c)の残部、及び前記変性ポリプロピレン成分(d)を溶解混練することを特徴とする樹脂組成物の製造方法。

【請求項2】

請求項1記載の方法により製造される樹脂組成物で導体を被覆したことを特徴とする絶縁電線。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、自動車、電気・電子機器などに使用される樹脂組成物と絶縁電線に関するものであり、さらに詳しくは、焼却時において多量の煙や有害ガスを発生せず、難燃性、耐寒性、耐熱性、機械的特性、成形加工性に優れた樹脂組成物と絶縁電線に関する。

【背景技術】

【0002】

自動車、電気・電子機器などに使用される部材や絶縁電線には、難燃性、機械的特性など種々の特性が要求されており、その材料としては、ポリ塩化ビニル（PVC）コンパウンドや分子中に臭素原子や塩素原子を含有するハロゲン系難燃剤を配合したポリオレフィンコンパウンドが主として使用されていた。

10

近年、このような材料を用いた製品を適切な処理をせずに廃棄した場合におこる種々の問題が議論されている。例えば、埋立廃棄した場合には、材料に配合されている可塑剤や重金属安定剤が溶出するという問題がおこり、焼却廃棄した場合には、多量の腐食性ガスや不快臭が発生するという問題が生起している。

【0003】

このため、有害な重金属や腐食性のハロゲン系ガスなどの発生がないノンハロゲン難燃組成物が提案され、一部においては実用化されている。

これまでに提案、実用化されているノンハロゲン難燃組成物は、無機水和物を高充填したポリオレフィン系樹脂を使用することが一般的であるが、これらの材料は、樹脂に難燃性を付与するために無機水和物を多量に配合する必要がある、そのベースポリマーとしては、無機水和物を配合しやすいエチレン系共重合体が主として用いられている。

20

しかし、このようなノンハロゲン難燃組成物の機械的特性、耐熱性などは、現在使用されているPVCコンパウンドの特性と比較すると低いことが問題であり、PVCコンパウンド並の特性を有するノンハロゲン難燃組成物の開発が待ち望まれている。

【0004】

このような問題を解決するため、エチレン系共重合体をベースポリマーとするノンハロゲン難燃組成物を化学架橋や電子線架橋手段で架橋する方法（例えば、特許文献1参照）、及び機械特性や耐熱性に優れるポリプロピレンをベースポリマーに使用する方法（例えば、特許文献2参照）等が検討されているが、難燃性、機械的特性、耐熱性、耐寒性などにバランスのとれた樹脂組成物は得られていないのが現状である。

30

【特許文献1】特開平11-213769号公報

【特許文献2】特開2000-248126号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、前記事情に着目してなされた樹脂組成物で、特に、自動車、ロボット、電気・電子機器などに使用される部材や絶縁電線に採用された場合、成形加工性、難燃性、機械特性、耐熱性、耐寒性に優れ、かつ、埋め立て、焼却などの廃棄時において、重金属化合物の溶出や、多量の煙、腐食性のガスの発生がない樹脂組成物とその製造方法及びそれを被覆した絶縁電線を提供することを目的とするものである。

40

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者等は、前記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、特定の樹脂組成物がその目的に適合することを見出し、本発明をなすに至った。

すなわち、本発明は、

(1) (a) 第1段階のプロピレンの単独重合またはプロピレンと少量のエチレンとのランダム共重合段階と、次のエチレンと1種類以上の炭素数3以上の - オレフィンとの共重合段階を含む重合工程からなる多段階重合法によって得られた軟質ポリプロピレン及び/
または (b) 酢酸ビニル含有量が30質量%以上のエチレン・酢酸ビニル共重合体20～

50

60質量%、(c)変性ポリエチレン0~20質量%、(d)変性ポリプロピレン40~80質量%を含む樹脂混合物100質量部に対して、(e)無機水和物60~180質量部配合したことを特徴とする樹脂組成物の製造方法であって、

前記軟質ポリプロピレン成分(a)、前記エチレン・酢酸ビニル共重合体成分(b)及び前記変性ポリエチレン成分(c)の少なくとも一部に、前記無機水和物成分(e)を熔融混練し、樹脂組成物(f)を作成し、ついで、この樹脂組成物(f)と前記軟質ポリプロピレン成分(a)、前記エチレン・酢酸ビニル共重合体成分(b)、前記変性ポリエチレン成分(c)の残部、及び前記変性ポリプロピレン成分(d)を熔融混練することを特徴とする樹脂組成物の製造方法、及び

(2)(1)記載の方法により製造される樹脂組成物で導体を被覆したことを特徴とする絶縁電線。

10

【発明の効果】

【0007】

本発明の樹脂組成物及びそれを被覆する絶縁電線は、ポリプロピレンを樹脂の主成分としているノンハロゲン組成物であることから、廃棄・焼却時において重金属化合物の溶出や多量の煙、有害ガスを発生することはない。

また、軟質ポリプロピレン及び/またはエチレン・酢酸ビニル共重合体、変性ポリエチレン、変性ポリプロピレンからなる樹脂混合物に対して、無機水和物を配合したことから、優れた難燃性のもとより、耐寒性、耐熱性、機械的特性にバランスのとれた部材や絶縁電線を提供することができる。

20

さらに、本発明の樹脂組成物の製造方法では、全体に均質な組成物を作ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明の樹脂組成物の好ましい実施の態様について詳細に説明するが、まず組成物を構成する各成分及びその組成割合について説明する。

【0009】

(a)軟質ポリプロピレン

本発明の樹脂組成物の軟質ポリプロピレンとしては、多段重合法によって得られるものが好ましい。多段重合法とは、第1段階のプロピレンの単独重合またはプロピレンと少量のエチレンとのランダム共重合段階と、次のエチレンと1種類以上の炭素数3以上のオレフィンとの共重合段階を含む重合工程からなる。この重合法により、得られた樹脂は、各段階で生成する樹脂成分が重合時のリアクター中であたかもブレンドされるようになるため、非晶成分が非常に微細に分散し、柔軟性、フィラー受容性に優れたポリプロピレンを得ることができるものである。この重合法は、例えば特開平6-25367号公報に示されている。

30

このような軟質ポリプロピレンとしては、市販の「Adflex」(商品名、SumAllomer社製)、「HiFax」(商品名、Basell社製)などを挙げるができる。

【0010】

(b)エチレン・酢酸ビニル共重合体

本発明の樹脂組成物のエチレン・酢酸ビニル共重合体としては、フィラー受容性の点から、その酢酸ビニル含有量が30質量%以上、さらには40質量%以上のものが好ましい。

40

このようなものとしては、「エバフレックス」(商品名、三井デュボンポリケミカル製)、「Levapren」(商品名、Bayer社製)などの使用を挙げるができる。

樹脂組成物中における(a)軟質ポリプロピレン及び/または(b)エチレン・酢酸ビニル共重合体の占める割合は、樹脂成分の総量、すなわち、軟質ポリプロピレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、変性ポリプロピレンなどからなる樹脂混合物の総量の20~60質量%、好ましくは30~50質量%である。

50

この割合が少ない場合は樹脂組成物の難燃性が低下し、大きい場合は樹脂組成物の機械特性や耐熱性が低下するため好ましくない。

【0011】

(c) 変性ポリエチレン

また、本発明組成物における変性ポリエチレンは、ポリエチレンを不飽和カルボン酸もしくはその誘導体で変性したものである。ここで、変性とはポリエチレンに不飽和カルボン酸もしくはその誘導体をグラフト共重合させたものである。

ポリエチレンとしては、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンなどが用いられる。

変性用の不飽和カルボン酸としては、例えば、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸が、不飽和カルボン酸の誘導体としては、例えば、マレイン酸モノエステル、マレイン酸ジエステル、無水マレイン酸、イタコン酸モノエステル、イタコン酸ジエステル、無水イタコン酸、フマル酸モノエステル、フマル酸ジエステルなどが用いられる。

10

【0012】

このような変性ポリエチレンとしては、「アドテックス」(商品名、日本ポリオレフィン社製)、「OREVAC」(商品名、ATOFINA社製)などがあげられる。

変性ポリエチレン成分(c)は、特にエチレン・酢酸ビニル成分(b)を使用する場合に、変性ポリプロピレン成分(d)と成分(b)との相溶性を向上させることを目的として使用される。したがって、エチレン・酢酸ビニル成分(b)を使用するしないにかかわらず、変性ポリエチレン成分(c)は配合しても、またしなくてもよい。

20

樹脂組成物中における(c)変性ポリエチレンの占める割合は、樹脂成分の総量、すなわち、軟質ポリプロピレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、変性ポリエチレン、変性ポリプロピレンなどからなる樹脂混合物の総量の0~20質量%、好ましくは0~10質量%である。この配合割合が多すぎると、樹脂組成物の機械特性や耐熱性が低下するので好ましくない。

【0013】

(d) 変性ポリプロピレン

本発明の組成物における変性ポリプロピレンは、ポリプロピレンを不飽和カルボン酸もしくはその誘導体で変性したものである。ここで、変性とはポリプロピレンに不飽和カルボン酸もしくはその誘導体をグラフト共重合させたものである。

30

変性に用いられるポリプロピレンとしては、プロピレンホモポリマー、エチレン・プロピレンブロック共重合体、エチレン・プロピレンランダム共重合体、軟質ポリプロピレンなどが好ましい。

不飽和カルボン酸としては、例えば、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸が、不飽和カルボン酸の誘導体としては、例えば、マレイン酸モノエステル、マレイン酸ジエステル、無水マレイン酸、イタコン酸モノエステル、イタコン酸ジエステル、無水イタコン酸、フマル酸モノエステル、フマル酸ジエステルなどが用いられる。

【0014】

このような変性ポリプロピレンとしては、「アドテックス」(商品名、日本ポリオレフィン社製)、「OREVAC」(商品名、ATOFINA社製)、「POLYBOND」(商品名、UNIROYAL社製)などを挙げることができる。

40

樹脂組成物中における(d)変性ポリプロピレンの占める割合は、樹脂混合物の総量の40~80質量%、好ましくは50~70質量%である。

この配合割合が少ない場合は樹脂組成物の機械特性や耐熱性が低下し、多い場合は樹脂組成物の難燃性が低下するため好ましくない。

【0015】

(e) 無機水和物

本発明の組成物において、樹脂組成物に配合される無機水和物としては、特に限定はないが、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水和ケイ酸アルミニウム、水和ケイ酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイトなどの水酸基あるいは結

50

晶水を有する化合物があげられ、これを単独もしくは2種以上組合せて使用することができる。

本発明の無機水和物は、シラン化合物（シランカップリング剤）、脂肪酸、リン酸エステル等の表面処理剤で表面処理を施したものをを用いることができる。勿論、未処理のものを使用してもよい。

【0016】

これらの無機水和物としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムが好ましく、このようなものとしては、例えば「ハイジライト」（商品名、昭和電工社製）、「キスマ」（商品名、協和化学社製）などの市販品を挙げることができる。

樹脂組成物中における（e）無機水和物の占める割合は、樹脂混合物100質量部に対して、60～180質量部であり、好ましくは80～180質量部、さらに好ましくは100～160質量部である。

この割合が少ない場合は樹脂組成物に十分な難燃性を付与することができず、多すぎる場合は樹脂組成物の機械特性や耐寒性が低下するため好ましくない。

【0017】

次に、本発明の樹脂組成物、絶縁電線の製造方法について説明する。

樹脂組成物の製造方法については、例えば、以下の工程により製造することが好ましいが、これらに限定されるものではない。

まず、軟質ポリプロピレン成分（a）、エチレン・酢酸ビニル共重合体成分（b）及び変性ポリエチレン成分（c）の少なくとも一部に無機水和物成分（e）を溶融混練し、樹脂組成物（f）を作成する。次に、この樹脂組成物（f）に成分（a）、成分（b）、成分（c）の残部と変性ポリプロピレン成分（d）を溶融混練し、本発明の樹脂組成物を製造する。

この方法によると、樹脂相互間及び無機水和物の混合を容易に均一に達成することができ、組成物の物性が全体を通して均等なものとなる。

【0018】

混練装置については、特に限定はしないが、二軸押出機、バンパリーミキサー、ニーダー、ロールなどの通常用いられる混練装置を使用することが可能である。

さらに、本発明の樹脂組成物には、一般的に樹脂組成物に使用されている各種の樹脂やゴム、さらには、添加剤（酸化防止剤、金属不活性剤、紫外線吸収剤、分散剤、架橋剤、架橋助剤、顔料など）を本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じ適宜配合することができる。

【0019】

本発明の樹脂組成物は成形加工性等に優れているので、例えば、電気・電子機器の部品としてコネクタ、プラグ、リレー等の絶縁材料、自動車、ロボットなどのコネクタ、スイッチ類等の絶縁材料として広い用途がある。

また、本発明の絶縁電線は、上記樹脂組成物を、通常の電線製造用押出成形機を用いて導体周囲に押出被覆することにより製造することができる。

本発明の絶縁電線は、その絶縁体を必要であれば架橋することもできる。架橋の方法は特に制限はなく、化学架橋法でも電子線架橋法でも行なうことができる。

本発明の絶縁電線の導体径や導体の材質などは特に制限はなく、用途に応じて適宜定めることができる。

絶縁体の厚さも特に制限はなく、通常のものと同様に0.2～2mm程度でよい。また、絶縁体と導体の間に中間層を設けるなど、絶縁体が多層構造のものであってもよい。

【実施例】

【0020】

次に、本発明を実施例に基づいて、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。

（実施例1～7、比較例1～5）

軟質ポリプロピレン成分（a）、エチレン・酢酸ビニル共重合体成分（b）、変性ポリ

10

20

30

40

50

エチレン成分(c)、ポリプロピレンを、表1及び表2に示す量の約2/3を溶融し、これに水酸化マグネシウムの表示量を加えニーダーにて溶融混練する。ついでこれに、表に示す量の酸変性ポリプロピレン成分(d)と、残部の成分(a)、成分(b)、成分(c)、ポリプロピレン及び酸化防止剤、滑剤を添加しさらに溶融混練して樹脂組成物を得た。

表1に各実施例の樹脂組成物の成分配合量(質量部で示す)及び物性を、そして、表2に各比較例の樹脂組成物の成分配合量(質量部で示す)及びその物性を示す。

【0021】

表1及び表2に示す各成分として、以下のものを使用した。

(01) 軟質ポリプロピレン

HiFax7320XP(商品名、Basell社製)

(02) エチレン・酢酸ビニル共重合体

エバフレックスEV180(商品名、三井・デュポンポリケミカル社製)

(03) 変性ポリエチレン

アドテックス(商品名、日本ポリオレフィン社製)

(04) 酸変性ポリプロピレン

アドテックスER313E-1(商品名、日本ポリオレフィン社製)

(05) ポリプロピレン

PL500A(商品名、サンアロマー社製)

(06) 水酸化マグネシウム

キスマ5J(商品名、協和化学社製)

(07) 酸化防止剤

イルガノックス1010(商品名、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)

(08) 滑剤

ステアリン酸カルシウム(日本油脂社製)

【0022】

各実施例及び比較例で得られた樹脂組成物のプレスシートを作成し、それらの特性について下記の測定を行い、以下の評価をした。その結果をシート物性として表1及び表2に示す。

(1) 耐熱性(加熱変形)

厚さ2mmのプレスシートを作成し、JIS K6720に則り、試験温度160、試験荷重1kgf(9.8N)として、変形率を測定し、50%以下のものをとし、50%を超えたものを×とした。

(2) 耐寒性(脆化)

厚さ2mmのプレスシートを作成し、JIS K7216に則り、破壊個数/試験個数が0/5となる最低温度を10間隔で調査した。

(3) 難燃性

厚さ3mmのプレスシートを作成し、UL94HBに則り、炎がサンプルの100mmの標識表示に達する前に消えたものを自消性とし、100mmを過ぎたものを×とした。

【0023】

さらに、各実施例及び比較例で得られた樹脂組成物を汎用の電線製造用押出機で、0.8mmの軟銅線上に、厚み0.2mmで押出被覆して、絶縁電線を作成した。得られた各電線の特性について、下記の試験を実施し、以下の評価を行なった。その結果をワイヤ物性として表1及び表2に示す。

(4) 引張特性

得られた絶縁電線の絶縁体の引張強度(T.S.)(MPa)及び伸び(E1.)(%)を標線50mm、引張速度50mm/分で測定した。

(5) 耐摩耗性

JASO D611に規定されるブレード往復法による耐摩耗性の測定をおこなった。

荷重500gf(4.9N)で、摩耗回数を測定し、150回以上のものをとし、1

10

20

30

40

50

50回未満のものを×とした。

(6) 難燃性

JIS C3005に規定される水平燃焼試験をおこない、15秒以内に炎が消えたものを合格とし、15秒以上燃えたものを不合格とした。

【0024】

【表1】

表1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
(01)軟質ポリプロピレン	40	40					25
(02)エチレン・酢酸ビニル共重合体			25	40	55	25	30
(03)変性ポリエチレン						10	
(04)酸変性ポリプロピレン	60	50	75	60	45	65	45
(05)ポリプロピレン		10					
(06)水酸化マグネシウム	120	120	75	120	165	75	165
(07)酸化防止剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(08)滑剤	1	1	1	1	1	1	1
シート物性							
耐熱性 加熱変形率	○	○	○	○	○	○	○
耐薬性 0/5 脆化温度(°C)	-20	-20	-30	-20	-20	-30	-20
難燃性 UL94	自消性						
ワイヤー物性							
引張特性 T.S.(MPa)	19	16	23	21	14	25	13
EI.(%)	250	200	550	400	300	600	200
耐摩耗性	○	○	○	○	○	○	○
難燃性 JIS C3005 水平試験	合格						

【0025】

【表2】

表2

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
(01)軟質ポリプロピレン	成分(a)	100	40			
(02)エチレン・酢酸ビニル共重合体	成分(b)			100	25	55
(04)酸変性ポリプロピレン	成分(d)		10		75	45
(05)ポリプロピレン			50			
(06)水酸化マグネシウム	成分(e)	120	120	120	50	190
(07)酸化防止剤		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(08)滑剤		1	1	1	1	1
シート物性						
耐熱性 加熱変形率		○	○	×	○	○
耐寒性 0/5 脆化温度(°C)		-10	-10	-10	-30	0
難燃性 UL94		自消性	自消性	自消性	×	自消性
ワイヤー物性						
引張特性 T.S.(MPa)		8	12	8	25	12
El.(%)		350	100	500	600	200
耐摩耗性		×	×	×	○	×
難燃性 JIS C3005 水平試験		合格	合格	合格	不合格	合格

10

20

【0026】

表2の結果が示すように、本発明の範囲外である比較例1～3及び5は、耐寒性、耐摩耗性、引張強度に劣り、無機水和物の配合量の少ない比較例4は、難燃性に問題がある。さらに、比較例2のものは伸びに、また比較例3は耐熱性に難点がある。

これに対して、表1の結果が示すように、本発明の実施例に示される樹脂組成物及び絶縁電線は、耐熱性、耐寒性、難燃性、機械的特性にバランスのとれたものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<i>H 0 1 B</i>	<i>3/44</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 B</i>	<i>3/44</i>	<i>G</i>
<i>H 0 1 B</i>	<i>7/295</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 B</i>	<i>3/44</i>	<i>P</i>
<i>H 0 1 B</i>	<i>7/29</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 B</i>	<i>7/34</i>	<i>B</i>
			<i>H 0 1 B</i>	<i>7/34</i>	<i>A</i>

(72)発明者 根岸 洋一郎
東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式会社内

審査官 大久保 智之

(56)参考文献 特開2002-167483(JP,A)
特開2002-163940(JP,A)
特開2000-30537(JP,A)
特開2000-327863(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 2 3 / 0 0 - 3 6
C 0 8 K 3 / 0 0 - 4 0
H 0 1 B 3 / 0 0
H 0 1 B 3 / 4 4
H 0 1 B 7 / 2 9
H 0 1 B 7 / 2 9 5